

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-126310

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)5月18日

C 08 F 20/06  
2/10

MBC

7224-4J

審査請求 未請求 請求項の数 25 (全17頁)

⑭ 発明の名称 改良された水吸収性樹脂の製造方法

⑮ 特 願 昭63-203065

⑯ 出 願 昭63(1988)8月15日

優先権主張 ⑰ 1987年8月14日 ⑱ 米国(US) ⑲ 085974

⑳ 発 明 者 ウィリアム アレクサ アメリカ合衆国 イリノイ州 60540 ネイバーヴィル  
ンダー テランス 242㉑ 発 明 者 マーク アンダーソン アメリカ合衆国 イリノイ州 60187 ウィートン ノー  
ス カールトン 500㉒ 発 明 者 バーバラ アール レ アメリカ合衆国 イリノイ州 60025 グレンヴィュー  
ーガン ハリソン 2724㉓ 出 願 人 アメリカン コロイド アメリカ合衆国 イリノイ州 60004 アーリントン ハ  
コムパニー イツ ウェスト シュア ドライヴ 1500 ワン ノース  
アーリントン

㉔ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外8名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 改良された水吸収性樹脂  
の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. (A) 70～100モル%中和されたアクリル  
酸及び

(B) 水混和性乃至水溶性のポリビニルモノマ  
ーの両者の合計濃度が少くとも30重量%のモノ  
マー溶液を水と混合して混合モノマー溶液を  
生成し、ついで重合中、反応の発熱が実質的に  
重合、架橋を行ない且つ15重量%以下の含水  
量を有する固体の架橋された樹脂を得るのに充  
分な水を追い出すのに使用される唯一の熱エネ  
ルギーとなるように熱開始剤及びレッドックス開  
始剤を上記のモノマー溶液と組合せることによ  
りモノマー(A)及びモノマー(B)の重合を  
開始することを含むことを特徴とする、固体の  
水吸収性樹脂の製造方法。

2. 上記のモノマー(A)及び(B)の連続的な  
合計濃度が少くとも30重量%であり80重量

%未満である、請求項1記載の方法。

3. 上記の混合モノマー溶液が重合前に50～  
85℃の温度である、請求項1記載の方法。4. モノマー(B)がN,N-メチレンビスアクリ  
リルアミド及びN,N-メチレンビスメタクリ  
ルアミドからなる群から選ばれる、請求項1記  
載の方法。5. 上記の混合モノマー溶液がモノマー(A)及  
び(B)の重量基準で1～10重量%の有機溶  
媒を含有する、請求項1記載の方法。6. (A) 70～100モル%中和されたアクリル  
酸、及び

(B) 水混和性乃至水溶性のポリビニルモノマ  
ーの両者の合計濃度が少くとも30重量%のモノ  
マー溶液を水と混合して混合モノマー溶液を  
生成し、熱開始剤及びレッドックス開始剤を上記  
の混合モノマー溶液に添加して開始剤入りの混  
合モノマー溶液を形成し、熱開始剤が上記の混  
合モノマー溶液に添加される時混合モノマー溶  
液は熱開始剤の分解温度よりも低い温度であり、

且つ上記の混合モノマー溶液の温度は充分高くその結果レドックス開始剤の混合モノマー溶液への添加は熱開始剤がレドックス開始剤と一緒に充分分解して実質的に完全な重合をもたらすのに充分な温度に上記の開始剤入りの混合モノマー溶液の温度を高めるのに充分なモノマーの重合を生起することを含むことを特徴とする、固体の水吸収性樹脂の製造方法。

7. 熱開始剤及びレドックス開始剤は、約1000 ppm 未満の遊離のアクリルモノマーが重合された樹脂中に残存するように上記の混合モノマー溶液を実質的に完全に重合させる、請求項6記載の方法。
8. 約500 ppm 未満の遊離のアクリルモノマーが重合された樹脂中に残存する、請求項7記載の方法。
9. 約200 ppm 未満の遊離のアクリルモノマーが重合された樹脂中に残存する、請求項7記載の方法。
10. 上記のモノマー混合物の温度を、上記の開始

ックス開始剤を重合用の重合ステーションに供給し、

モノマー(A)及び(B)を重合ステーションで重合し、その間上記の混合モノマー溶液及び連続重合用の重合開始剤を同時に連続的に供給し、

重合中に固体のポリアクリレート樹脂を重合ステーションから連続的に除去する、ことを含むことを特徴とする、アクリル酸モノマーを連続的に反応させてポリアクリレート樹脂を製造する方法。

14. 上記の重合ステーションがエンドレスコンベアベルトを含む、請求項13記載の方法。
15. 上記の混合モノマー溶液のモノマーが本質的に(A)及び(B)からなる、請求項13記載の方法。
16. 重合中、反応の発熱が実質的に、重合、架橋を行ない且つ15重量%以下の含水量を有する固体の架橋樹脂を得るのに充分な水を追い出すのに使用される唯一の熱エネルギーである、請

求項13記載の方法。

11. 上記のモノマー混合物の温度を、上記の開始剤をその混合物に添加する前に、35～75℃の温度に調節する工程を更に含む、請求項10記載の方法。
12. 上記のモノマー混合物の温度を、上記の開始剤をその混合物に添加する前に、45～55℃の温度に調節する工程を更に含む、請求項10記載の方法。
13. (A) 70～100モル%中和されたアクリル酸及び  
(B) 水混和性もしくは水溶性のポリビニルモノマーの両者の合計濃度が少くとも30重量%のモノマー溶液を水と混合して混合モノマー溶液を生成し、  
上記の混合モノマー溶液を混合室中で熱開始剤及びレドックス開始剤と組合せ、  
上記の混合モノマー溶液、熱開始剤及びレド

求項13記載の方法。

17. 上記の液体モノマー(A)及び(B)の連続の合計濃度が少くとも30重量%であり70重量%未満である、請求項13記載の方法。
18. 上記の混合モノマー溶液が重合前に50～75℃の温度である、請求項13記載の方法。
19. モノマー(B)がN, N-メチレンビスアクリルアミド及びN, N-メチレンビスメタクリルアミドからなる群から選ばれる、請求項13記載の方法。
20. 上記のモノマー混合物の温度を、開始剤をその混合物に添加する前に、40～85℃の温度に調節する工程を更に含む、請求項13記載の方法。
21. 重合開始剤の合計濃度がモノマー(A)及び(B)の少くとも0.5重量%の濃度で混合室中の上記の混合モノマー溶液中に連続的に存在するような速度で上記の混合モノマー溶液及び重合開始剤を混合室に供給することを含む、請求項13記載の方法。

22. 該架橋樹脂の含水量は、追加の乾燥工程なしに、重合された混合物から回収された時約10重量%以下である、請求項13記載の方法。
23. 該架橋樹脂を微粉碎して粉末を形成する工程を含む、請求項13記載の方法。
24. アクリル酸を吸熱反応性の中和剤及び発熱反応性の中和剤で中和して混合室中の温度を制御することを含む、請求項13記載の方法。
25. ポリビニルモノマー(B)が上記の混合モノマー溶液中のモノマー重量を基準として0.2～0.6重量%の濃度で混合モノマー溶液中に維持されて実質的な水吸収後に乾燥感のあるポリアクリレート樹脂を製造する、請求項13記載の方法。

ロース、架橋ポリアクリレート製品及びその他のポリビニルアルコール樹脂、ポリエチレンオキサイド樹脂及びポリアクリロニトリル樹脂の如き樹脂を含む。これらの水吸収性樹脂の中で、澱粉とアクリロニトリルとのグラフトポリマーの加水分解製品は、比較的高い水吸収性を有しているが、煩雑な製造方法を必要とし、低い耐熱性や澱粉の存在により容易に腐敗または分解するという欠点をもつ。

アクリル酸及びアクリレートの重合方法の一つは、水性溶液重合である。この方法により得られたポリマーは水に可溶性であり、それ故架橋されてポリマーを有用な水吸収性樹脂に改質する。しかしながら、架橋剤を水性溶液重合と同時に、あるいはその後に反応させて改質を行なうとしても、得られる反応生成物は非常に粘潤な水性溶液または取り扱い難い吸着水含有ゲルの形態である。かくして、その水性溶液またはゲルは脱水して(乾燥して)所望の固形または粉末形の水吸収性樹脂を得る必要がある。それにもかかわらず、乾燥中

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の分野

本発明は、改良された水吸収性を有するポリアクリレート樹脂を製造するための方法及び装置に関し、更に詳細には新規で予期しない程低い遊離のアクリルモノマー濃度を有する、アクリル酸とポリビニルモノマーとの架橋重合体のパッチ式または連続式の改良された製造方法及び装置に関する。本明細書で使用される“遊離のモノマー”または“遊離のアクリルモノマー”は、ポリマーを生成するのに反応されなかった、モノマー形態の遊離のアクリル酸並びに中和形態または塩形態のアクリルモノマーを含む。

#### 発明の背景及び従来技術

水吸収性樹脂は、衛生製品、健康製品(hygenic goods)、保水剤、脱水剤、スラッジ凝集剤、増粘剤、凝縮防止剤、及び種々の薬品の放出制御剤に多岐の用途があった。従来公知の水吸収性樹脂は、澱粉-アクリロニトリルグラフトポリマーの加水分解製品、カルボキシメチルセル

の過熱に帰因する過度の架橋を避けるべく注意する必要がある不十分な乾燥は減少された架橋密度をもたらすことから、通常の回転ドラムローラー法または噴霧乾燥法により反応生成物を効率よく乾燥することは難しい。それ故、所望の低い含水量及び良好な水吸収性の生成物を調製することは非常に困難である。

#### 発明の内容

本発明の目的は、低い含水量及び低い遊離のモノマー含量の水吸収性の架橋アクリレート樹脂を水性溶液重合によりパッチ式または連続式で製造する方法及び装置を提供することである。

本発明の別の目的は、低い含水量及び低い遊離のモノマー含量の水吸収性の架橋アクリレート樹脂を、付加的な脱水または乾燥工程なしに水性溶液重合によりパッチ式または連続式で製造する方法及び装置を提供することである。

本発明の別の目的は、70～100モル%中和されたアクリル酸と水混和性または水溶性のポリビニルモノマーとを水中30～80重量%の合計

濃度で重合し外部加熱せずに重合を開始することにより架橋ポリアクリレート樹脂をバッチ式または連続式で製造する方法及び装置を提供することである。

本発明の別の目的は、70～100モル%中和されたアクリル酸とアクリルアミド及びポリビニルモノマーとを、0～30モル%のアクリルアミド及び70～100合計モル%の中和されたアクリル酸及び遊離のアクリル酸の比率で、共重合することにより架橋ポリアクリレート樹脂をバッチ式または連続式で製造する方法及び装置を提供することである。

本発明の別の目的は、有意な水吸収後に樹脂に乾燥感を得るため、モノマーの重量基準で0.2重量%～0.5重量%の水混和性または水溶性のポリビニルモノマー架橋剤で架橋されたポリアクリレート樹脂を製造するバッチ式または連続式の方法及び装置を提供することである。

本発明の更に別の目的は、中和剤の組合せが使用されてアクリル酸を70～100モル%中和し、

一種以上の中和剤がアクリル酸と発熱反応し一種以上の中和剤がアクリル酸と吸熱反応してモノマー反応体の過熱を避ける、水吸収性ポリアクリレート樹脂を製造するバッチ式または連続式の方法及び装置を提供することである。

本発明の別の目的は、熱開始剤及び化学的に別のレドックス開始剤の組合せを用いてアクリル酸を実質的に完全に重合し、開始剤の組合せにより重合後に予期しない程低濃度の重合されなかったアクリル酸または遊離のモノマーを残す、水吸収性ポリアクリレート樹脂を製造するための新規で改良された方法及び装置を提供することである。

簡単に云えば、本発明は、(A)例えばアンモニア及び/または苛性アルカリ及び/またはアミンで70～100モル%中和されたアクリル酸を、(B)アクリルアミド(70～100モル% (A) 対30～0モル%の(B)のモル比で)及び(C)水混和性または水溶性のポリビニルモノマー((A)及び(B)の合計重量基準で0.001～0.3重量%の量)と水性重合により水吸収性の

架橋アクリレート樹脂をバッチ式または連続式で製造する方法及び装置に関する。生成物中の低濃度の遊離のモノマー(アクリル酸または中和されたアクリル酸)を得るため、熱開始剤及びレドックス開始剤の組合せを使用して、重合の直後で更に処理しないで1000ppm未満の遊離のモノマー濃度、特に500ppm未満の遊離のモノマー濃度を得る。本発明の充分な利点を得るために、モノマー濃度は水性溶液の少なくとも50重量%である。乾燥感は水性溶液中のモノマーの重量基準で少なくとも0.2重量%のポリビニルモノマー濃度で得られる。

本発明に従って、(A)例えばアンモニア及び/または苛性アルカリ及び/またはアミンで70～100モル%中和されたアクリル酸及び(B)水混和性乃至水溶性のポリビニルモノマー、水及び所望により40～150℃の沸点を有する有機溶媒を含み、30～80重量%の(A)+(B)の合計モノマー濃度を有する加熱された水性溶液が、重合開始剤の組合せの存在下に外部加熱せず

にバッチ式または連続式の重合にかけられ、その間水を蒸発除去する。

本発明に従って、架橋ポリアクリレート樹脂が水性溶液重合により製造され、その間重合反応と乾燥のための架橋反応からの発熱を利用することにより重合中反応生成物を脱水または乾燥する。

70～100モル%の範囲で中和されたアクリル酸はポリビニルモノマー架橋剤と迅速に重合、架橋し、過剰の水を追い出して所望の重合度及び新規で予期しない低濃度の遊離モノマー及び水吸収性を有する固体の水吸収性樹脂を残す。熱重合開始剤及びレドックス重合開始剤の組合せが水性モノマー混合物に添加されて重合を助け、遊離モノマー含量を予期しない程低濃度に減少する。

本発明に従って、70～100モル%中和されたアクリル酸、水混和性または水溶性ポリビニルモノマー及び水を含む加熱された水性混合モノマー溶液がまず調製され、この混合モノマー溶液は上記のアクリレートモノマー及び上記のポリビニルモノマーを30～80重量%の合計濃度で含有

する。本発明の充分な利点を得るため、アクリル酸、アクリレートモノマー及びポリビニルモノマーは、混合モノマー溶液の70重量%未満の合計濃度で混合モノマー溶液中に存在する。本発明の別の重要な態様に於いて、アクリル酸、アクリレートモノマー及びポリビニルモノマーの合計濃度は上記のモノマー溶液の55重量%未満である。モノマーの濃度は、溶液の状態（すなわちモノマーが水に完全に溶解し得るか否かについて）、モノマーの反応のし易さ、及び反応中の散乱によるモノマーの逃散を考慮して慎重に決められる。上記の水性溶液は通常アクリル酸、その酸を中和するための水酸化カリウムの如き強アルカリ及び／または水酸化アンモニウムまたは塩基性アミン、及びポリビニルモノマーを、生成溶液が前記の30～80重量%のモノマー濃度を有するような量で、水に入れることにより容易に調製し得る。モノマーを充分溶解するために、上記の混合物は高温に加熱されてもよい。水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、

炭酸カリウムまたは炭酸ナトリウムの如き、強塩基性アルカリ金属化合物がアクリル酸の中和に使用し得る。通常アクリル酸を100モル%中和するのに充分な量の中和剤を使用することが望ましいが、中和剤、例えば水酸化物が約70%以上の中和を得るような量で使用される限りアクリル酸を100%中和する必要は特にない。それ故、上記の水性溶液は約30%までの遊離のアクリル酸を含んでもよい。しかしながら、多量の遊離のアクリル酸は、水性溶液中に存在すると、系から一部飛散して反応中損失をもたらし、減少された重合度に導くようである。過剰量の中和剤を使用しても特別な問題を生じないが、過剰の中和剤は重合反応に関与せず、それ故無用である。

本発明の別の重要な特徴に従って、中和剤の組合せ（すなわち一つはアクリル酸と吸熱反応する中和剤、例えば炭酸アンモニウム及び／または水酸化アンモニウムの如き塩基性アンモニウム化合物であり、一つはアクリル酸と発熱反応する中和剤、例えば水酸化カリウムである）が使用されて

混合モノマー溶液中のモノマー反応体を反応容器の冷却を必要とせず熱開始剤の分解温度より低い適当な温度に保つ。

本発明に従って、70～100モル%中和されたアクリル酸は約85°F～約150°F、一般には約90°F～約125°F、特別には90～110°Fの温度で水性溶液中で水混和性または水溶性のポリビニルモノマーと混合され、重合反応ステーションに連続的に供給される。

本発明の方法に従って、上記の混合モノマー溶液の温度は、熱開始剤及びレドックス開始剤の添加前に、添加される特別な熱開始剤に依存して相当変化し得る。いずれにしても、混合モノマー溶液の初期温度は熱開始剤が分解する温度より低い温度であるべきであり、さもないと実質的な重合開始を生じる。また混合モノマー溶液の温度は、熱開始剤がレドックス開始剤と一緒に約1000ppm未満の遊離のモノマー、一般には約500ppm未満の遊離のモノマーを残す実質的に完全な重合を生じるのに充分な水準に混合モノマ

ー溶液の温度を上昇するのに充分な重合を混合モノマー溶液の初期の温度でレドックス開始剤が生起するように充分高くあるべきである。本発明に従って、200ppm未満、更に100ppm未満の遊離のモノマー濃度が得られた。開始剤の組合せがバッチ法、または図面に示された連続法に於いて混合モノマー溶液に添加されてもよい。

図面に示された連続法に従って、開始剤入りの混合モノマー溶液をエンドレス移動コンベアベルト上に置く直前に重合開始剤の組合せをインライン混合装置中で連続的に添加することにより、混合モノマー溶液は重合反応及び架橋反応を受ける。重合反応はレドックス開始剤の結果として極めて短期間で、例えば約30秒で開始する。一旦重合反応が開始すると、反応の発熱は、熱開始剤がまた更に重合を実質的な完結まで開始する程度に混合モノマー溶液の温度を上昇する。モノマー濃度が水性モノマー混合物の少くとも30重量%である場合、重合反応及び架橋反応の熱は、反応生成物がエンドレスベルトを下方に移動する際に反

応生成物から水を迅速に蒸発させ、ひき続く乾燥工程を必要とせずに乾燥した固体（15重量%未満の水）の水吸収性樹脂を生成する。この固体は所望の用途に適した粉末に容易に微粉碎し得る。

本発明の連続方法の態様に従って、1個以上の混合モノマー溶液貯蔵容器中で70～100モル%中和されたアクリル酸、任意のアクリルアミド、水混和性または水溶性のポリビニルモノマー及び水を含む加熱された（すなわち少くとも85°Fの）水性溶液がまず調製される。熱開始剤及びレドックス開始剤は、別の開始剤貯蔵容器に貯蔵され、その結果混合モノマー容器及び二つの開始剤容器の夫々からの反応体は移動エンドレスコンベアベルトに接近して配置されたインライン混合装置に連続的に供給される。上記の水性溶液は、

(A) アクリル酸、その酸を中和するためのアミン及び/または苛性アルカリ及び/またはアンモニア、(B) アクリルアミド（0～30モル%）及び(C) ポリビニルモノマーを水に入れて混合モノマー溶液を生成することにより容易に調製し

ン、ヘキサメチレン、2-ヒドロキシプロピレン、 $(CH_2CH_2O)_n$ 、 $CH_2CH_2-$ または

$$CH_2 - \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH - O \end{array} - CH_2 - CH -$$

であり、n及びmは夫々5～40の整数であり、kは1または2である)

式(I)の化合物は、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールの如きポリオールをアクリル酸またはメタクリル酸と反応させることにより製造される。

式(II)

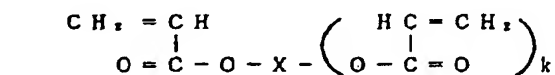


(式中、lは2または3である)

式(II)の化合物は、ジエチレントリアミン及びトリエチレンテトラミンの如きポリアルキレンポリアミンをアクリル酸と反応させることにより

得る。モノマーを充分溶解するため、混合物を約150°Fまで、好ましくは125°F以下、特に90～110°Fの高温に加熱してもよい。

本発明の両方の態様に使用されるポリビニルモノマーは水に混和性または可溶性であるべきであり、その結果そのモノマーはモノマー混合物の水性溶液中に一樣に溶解または分散される。このようなポリビニルモノマーの例は、N, N'-メチレンビスアクリルアミド及びN, N'-メチレンビスメタクリルアミドの如きビスアクリルアミド、下記の式(I)で表わされるポリアクリル酸（またはポリメタクリル酸）エステル、及び下記の式(II)で表わされるジアクリルアミドを含む。これらの中でも特にN, N'-メチレンビスアクリルアミド、N, N'-メチレンビスメタクリルアミド及び類似のビスアクリルアミドが好ましい。



(式中、Xはエチレン、プロピレン、トリメチレ

得られる。

上記のポリビニルモノマーは、水性モノマー混合物中のアクリルモノマーの量の約0.001～0.6重量%の量で使用される。本発明の重要な態様に従って、ポリビニルモノマーは、有意な水吸収後に乾燥感をもつように充分架橋された樹脂を与えるためには、モノマーの合計重量基準で少くとも0.2重量%の量で水性溶液中に存在すべきである。ポリビニルモノマーが中和されたアクリル酸及びポリビニルモノマーの重量基準で0.2～0.6重量%の量で水性溶液に含まれる場合、生成樹脂は水の有意な吸収後に優れた乾燥感をもつであろう。

上記の水性の混合モノマー溶液は、熱開始剤が分解するか、さもなくは有効になる温度、及び反応の発熱がレドックス開始剤による開始の結果として混合モノマー溶液の温度を上昇させる程度に依存して、所望の温度に維持される。混合モノマー溶液の温度は、レドックス開始剤が混合モノマー溶液を、熱開始剤が分解するか、さもなくは重

合反応を有効に続ける程度に、温度上昇させるように充分高くすべきである。混合モノマー溶液の温度は、後述の好ましい熱開始剤に従って、通常約100°F〜約145°F、好ましくは約115°F〜約125°Fに維持される。

本発明の重要な特徴に従って、少くとも1種の熱開始剤と少くとも1種のレドックス開始剤との組合せが、完成された水吸収性ポリマー中の遊離のモノマー（アクリル酸及びアクリル酸塩）の含有量を1000ppm未満、一般には500ppm未満に制限しつつ効率のよい重合を可能にすることがわかった。有用なレドックス開始剤の例は、アルカリ金属の亜硫酸塩または亜硫酸水素塩、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸水素アンモニウムまたはメタ亜硫酸水素アンモニウムの如き還元剤；アルカリ金属の過硫酸塩または過硫酸アンモニウム； $\alpha$ -ブチルヒドロペルオキシド；ジ- $\alpha$ -ブチルヒドロペルオキシド； $\alpha$ -ブチルペルベンゾエート； $\alpha$ -ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート；及びペルオキシ-3,3,5-トリメチルシ

塩酸塩、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、（1-フェニルブチル）アゾジフェニルメタン、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、1,1'-アゾビス（1-シクロヘキサノカルボニトリル）、2-（カルバモイルアゾ）-イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2,4,4-トリメチルペンタン）、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2,2'-アゾビス（2-メチルプロパン）、2,2'-アゾビス（N,N'-ジメチレン-イソブチルアミジン）二塩酸塩、2,2'-アゾビス（N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン、4,4'-アゾビス（4-シアノペンタン酸）、2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（1,1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（1,1-ビス（ヒドロキシメチル）エチル）ブ

クロヘキサノを含む。これらのレドックス開始剤は、単独で、または好適な組合せで使用し得る。これらの中でも、過硫酸アンモニウム及び亜硫酸水素ナトリウムの組合せを含むレドックス開始剤が特に好ましい。これらの開始剤は通常水性溶液の形態で使用されるのが有利であるが、水に不溶性である場合好適な溶媒、例えばアルコールに溶解してもよい。レドックス開始剤は、モノマーすなわちアクリレート（及び遊離のアクリル酸）、アクリルアミド及びポリビニルモノマーの合計重量の、固形分計算で、約0.1〜約10%、好ましくは約0.5〜約5%の量で使用される。開始剤の量及び種類に依存して、開始剤はイソプロピルアルコール、アルキルメルカプタンまたはその他の連鎖移動剤と一緒に使用でき、得られるポリアクリレートの分子量を制御する。

好適な熱開始剤の例は、アゾビスイソブチロニトリル、4- $\alpha$ -ブチルアゾ-4'-シアノ吉草酸、4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ニ

ロビオンアミド）、2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、2,2'-アゾビス（イソブチルアミド）二水和物の如きアゾ開始剤を含む。

重合開始剤の組合せの連続添加により、混合モノマー溶液は、液体不浸透性のコンベアベルトの表面上または好適な反応容器中の如き重合ステーションで、系を外部から加熱せずに水を蒸発させて連続重合にかけられる。本発明の充分な利点を得るために、反応は開始剤の組合せを別の開始剤貯蔵容器から好適なインライン混合装置中の混合モノマー溶液に添加し、得られる開始剤入りの混合物を移動コンベアベルト上に下方に流しそのベルト上に散布することにより行なわれる。別法として、開始剤はコンベアベルト上に注がれる際に混合モノマー溶液に添加されてもよい。

開始剤を混合モノマー溶液に混合した後、重合は迅速に進行し短期間、通常は約30秒〜約10分で完結される。反応は発熱性であり、その結果反応体は重合熱により約90°F〜約125°F

の反応温度から約125°F〜約265°Fに迅速に加熱される。それ故、特に混合溶液中のモノマー濃度が少くとも50重量%である場合には、水は系から迅速に蒸発して外部加熱またはその他の別の処理にたよらずに低い含水量の比較的乾燥した固体のポリマーを得る。回収されたポリマーの含水量は通常は約15重量%まで、一般には約8〜12重量%である。ひき続いて、乾燥した固体のポリマーは、乾燥工程を用いずに常法により例えば微粉碎により容易に所望の粉末にし得る。

本発明の別の重要な特徴に従って、ポリスチレン及び/またはメチルセルロースが混合モノマー溶液中のモノマーの合計重量を基準として0.5〜約10%の量で混合モノマー溶液に添加でき、ポリマーの多孔度及び水吸収性を増加する。全く驚くべきことに、ポリスチレン及びメチルセルロースは本明細書に記載された樹脂の水吸収性を実質的に高めることがわかった。

本発明の充分な利点を得るために、ポリスチレン及びメチルセルロースは5μm以下の平均粒度

で添加されるべきである。

かくして得られた水吸収性ポリマーは、顕著な水吸収性、予期しない程低い遊離のモノマー濃度を有しており、衛生製品、紙おむつ、使い捨ておむつ及び類似の健康製品、農業または園芸の水保存剤、工業用脱水剤、スラッジ凝集剤、増粘剤、建築材料の凝縮防止剤、菓品の放出制御剤及び種々のその他の用途に有用である。

本発明は、図面及び下記の実施例を参照して更に詳しく記載される。

今、図面を参照して、一般に参照番号10で示される、水吸収性樹脂を連続的に製造する方法及び装置が示されている。

一般に、装置10は、複数のモノマー溶液混合容器12、14、16及び18；アクリル酸貯蔵容器20、水酸化カリウム貯蔵容器22、水酸化ナトリウム貯蔵容器24、水酸化アンモニウム貯蔵容器26、炭酸ナトリウム貯蔵容器28、炭酸カリウム貯蔵容器30及び中和剤混合容器32及び34の如き1個以上の中和剤貯蔵容器；アクリ

ルアミド及びスチレン用の如き、1個以上の第二モノマー貯蔵容器36及び38；複数の熱開始剤貯蔵容器40及び42；複数のレドックス開始剤貯蔵容器44及び46；開始剤を混合モノマー溶液とブレンドするためのインラインミキサーまたはブレンダー48；及び一對のエンドレス移動コンベアベルト52及び53を含む、一般に50で示された重合ステーション及び複数の架橋剤貯蔵容器54及び56を含む。

約55〜75°Fに維持されたアクリル酸貯蔵容器20からのアクリル酸溶液は、弁60及びポンプ62を通り断熱供給導管64を通して組合せステーション66に流れ、ここでアクリル酸は貯蔵容器22からの水酸化カリウム、貯蔵容器24からの水酸化ナトリウム、及び/または貯蔵容器26からの水酸化アンモニウムの如き一種以上の中和剤と組合せられ、第二モノマー貯蔵容器36及び/または38からのアクリルアミド及び/またはスチレンの如き一種以上のその他のモノマーと組合せられてもよい。一種以上の中和剤の水性溶液

及び任意の共重合用の一種以上のその他のモノマーの水性溶液と一緒にアクリル酸溶液は、組合せられ、モノマー溶液供給導管68、70、72、74、76及び78中を通して4個のモノマー溶液混合容器12、14、16及び18に供給される。モノマー混合容器12、14、16及び18は、一つのモノマー混合容器、例えば12が完全に混合されインラインブレンダー48への輸送に準備され、一方その他のモノマー溶液混合容器、例えば14、16、及び18はモノマー混合容器12が空にされた後その他のモノマー混合容器14、

16または18の一つが充分に混合、均質化されその結果それは混合モノマー溶液をブレンダー48に輸送するため準備され連続操作のためブレンダー48への混合モノマー溶液の連続流を維持するような時間差の順序で満たされる。この様にして、混合モノマー溶液の連続供給が常にブレンダー48への輸送のため準備され方法を連続的に維持する。

中和剤貯蔵容器22中に貯蔵された水酸化カリ



ウム溶液は、水性溶液として約45重量%の濃度で、供給されたまま受容され、ポンプ80及び導管82、84、86及び88を通して1個以上の水酸化カリウム貯蔵容器32及び/または34にポンプで送られ、ここで水酸化カリウム溶液はホッパー90により100%の固体の水酸化カリウムの如き一層濃厚な形態の水酸化カリウムの添加により例えば約56重量%の水酸化ナトリウムの好ましい濃度に更に濃縮し得る。

本発明の好ましい装置に従って、図示されるように水酸化カリウムまたは炭酸アンモニウムのいずれかがホッパー90に添加でき、中和剤が導管92、94及び96を通して減圧分離器98に運ばれ、ここで中和剤はダイバート100により濃縮水酸化カリウム供給管102及び濃縮水酸化カリウム貯蔵容器106に運ばれるか、あるいは濃縮炭酸アンモニウム供給管104及び濃縮炭酸アンモニウム貯蔵容器108に夫々運ばれる。容器106からの濃縮水酸化カリウムは振動供給器109によりダイバート110に運ばれ、ここで

例えば固体形態の濃縮水酸化カリウムの幾つかは導管112を通して水酸化カリウムタンク32に運ばれ、水酸化カリウム濃度を所望の濃度、例えば56重量%の水酸化カリウムに高める。ダイバート110は、濃縮水酸化カリウムの幾つかが、導管122、124、126及び128を通してモノマー混合容器12、14、16及び18に水酸化カリウムを更に直接に添加するため、振動供給器118によりターンヘッド (turn head) 120に運び得るように、水酸化カリウムの幾つかを導管114を通して計量ホッパー116に運ぶ。

容器32中の水酸化カリウムの一層濃厚な水性溶液は、導管132、134及び136及びポンプ138を通して水酸化カリウム貯蔵容器34に運ばれ、ここで水酸化カリウムは内部伝熱水供給管140により65°Fのような好適な温度で貯蔵される。容器34からの一層濃厚な水酸化カリウムは断熱供給導管142により混合ステーション66に供給される。中和剤供給容器28からの

炭酸ナトリウムは、導管154、156、158及び160を通して振動供給器144、導管146、計量ホッパー148、振動供給器150及びターンヘッド152によりモノマー混合容器12、14、16及び/または18に供給し得る。水酸化ナトリウムは、水酸化ナトリウム貯蔵容器24からポンプ159及び導管161を通して組合せステーション66に直接運び得る。任意には、炭酸ナトリウムは中和剤容器30、振動供給器162及び計量ホッパー148に通じる導管164からの炭酸ナトリウムで置換されてもよく、または組合せてもよく、あるいは炭酸ナトリウムは炭酸アンモニウム容器108、振動供給器166及び計量ホッパー148に通じる導管168からの炭酸アンモニウムで置換及び/または組合せてもよく、その結果所望の濃度の所望の中和剤が導管154、156、158及び160を通してモノマー溶液混合容器12、14、16及び/または18に直接供給し得る。水酸化アンモニウム貯蔵容器26からの水酸化アンモニウム

は、水酸化アンモニウム溶液をポンプ170及び導管172及び174を通して混合ステーション66に供給することにより、前記の如く混合ステーション66に、ついでモノマー溶液混合容器12、14、16及び18に任意に供給してもよく、混合ステーションで中和剤はアクリル酸溶液及びポンプ184によりモノマー貯蔵容器36または38、モノマー供給導管176及び178、モノマー計量タンク180及び導管182からの任意の1種以上のその他のモノマーと組合される。任意により、アクリル酸との共重合用の追加のモノマーは導管186、ポンプ188及び導管190及び192を通してモノマー貯蔵容器38用のブレンダー48に直接供給されてもよい。このようにして、中和剤及びモノマーの所望の濃度及び組合せが、重合開始及び重合のためブレンダー48に供給し得る。

一種以上の架橋剤は架橋剤貯蔵容器54及び56中に貯蔵され、ここで架橋剤はスケール186で計量され、188で図示されるように、

モノマー溶液混合容器 12, 14, 16 及び 18 に供給するため混合ステーション 66 に手動で供給される。

本発明の重要な特徴に従って、一種以上の熱開始剤は熱開始剤貯蔵容器 40 及び 42 中に貯蔵され導管 190, 192 及び 194 及びポンプ 196 を通してインラインブレンダー 48 に直接送られ、同時に一種以上のレドックス開始剤は混合モノマー溶液の開始のためレドックス開始剤貯蔵容器 44、導管 200、ポンプ 202 及び導管 204 及び 206 を通してブレンダー 48 に供給される。任意に、レドックス開始剤貯蔵タンク 44 からのレドックス開始剤の幾つかは、開始剤の幾つかを導管 208 を通して重合性混合モノマー溶液の表面上に、例えばスプレーヘッド 210 で直接向けて、混合溶液が液体不透過性エンドレスコンベアベルト 52 上を移動する際に混合モノマー溶液の表面上に供給し得る。コンベアベルト 53 は、空気透過性であり空気を重合された、および重合性の、アクリル酸及び中和されたアクリル

ル酸の重合を開始しその後重合が一旦始まると最早必要とされないことがわかった。必要により、水供給管 220 及び導管 222, 224, 226, 228, 230, 232 及び 234 から開始剤濃度を希釈するため、水が熱開始剤容器 40 及び 42 及びレドックス開始剤貯蔵容器 44 及び 46 に供給されてよい。

重合された乾燥した (約 15 重量%未満の水) ポリマーは、コンベアベルト 53 を出て導管 238 を通ってスクリュウ式またはオーガー式の排出スクリュウ装置 240 に入り、ついで排出スクリュウ 240 から導管 242 を通してバケットエレベータへ向けられる。ついでポリマーは適当な粒径分布に粉碎し得る。

#### 実施例 1

アクリル酸貯蔵容器 20 からの 110 °F の 99 重量%の濃度のアクリル酸溶液 2,530 ポンドが弁 60、ポンプ 62、導管 64、組合せステーション 66 を通って容器 12, 14, 16 または 18 に流れる。ついで第二モノマー貯蔵容器 36

ル酸並びに不透過性の第一ベルト 52 に送られたその他の重合された及び重合性の、モノマーに循環させる。同種または異種のレドックス開始剤が導管 212、ポンプ 214 及び導管 216 及び 218、スプレーヘッド 210 を通して開始剤貯蔵容器 46 から重合性の混合モノマー溶液の表面に直接供給し得る。

本発明の別の重要な特徴に従って、異なる重合開始用レドックス開始剤が開始剤貯蔵容器 46 中に保持され、この開始剤はモノマー溶液がインラインミキサー 48 を出る時に達した温度で、一般にはモノマー溶液混合容器 12, 14, 16 及び 18 中の混合モノマー溶液の貯蔵温度で混合モノマー溶液を開始する。混合モノマー溶液が貯蔵容器 46 からのレドックス開始剤の結果として一旦重合し始めると、開始剤容器 46 からレドックス開始剤を更に添加せずに反応の充分な熱発が重合反応を維持する。レドックス開始剤容器 46 中に貯蔵されたチオ硫酸ナトリウムは、それが重合反応を開始するのに使用し得る充分低い温度でアク

からのスチレン 410 ポンドがポンプ 184、導管 176 及び 178 を通ってモノマー計量タンク 180 へと流れ組合せステーション 66 に仕込まれ、ついでアクリル酸と一緒に容器 12, 14, 16 または 18 に仕込まれる。

45 重量%の水酸化カリウム 1,700 ポンドが貯蔵容器 22 からポンプ 80、導管 82, 84, 86 及び 88 を通って水酸化カリウム貯蔵容器 32 及び 34 の一方または両方にポンプで送られ、ここで水酸化カリウム溶液は 53 重量%の濃度に更に濃縮され、容器 32 から導管 132, 134 及び 136 及びポンプ 138 を通って水酸化カリウム貯蔵容器 34 にポンプで送られ、水酸化カリウムは、断熱供給導管 142 を通って混合ステーション 66 に、最終的には容器 12, 14, 16 または 18 に移る前に、貯蔵し得る。

炭酸カリウム 650 ポンドが、振動供給器 144、導管 146、計量ホッパー 148、振動供給器 150、及びターンヘッド 152、導管 154, 156, 158 または 160 により、容

器28からモノマー溶液混合容器12、14、16及び/または18に供給される。

N、N-メチレンビスアクリルアミド2.9ポンドがスケール186で計量され、モノマー溶液混合容器12、14、16または18への供給のため188で図示されるように混合ステーション66に手動で供給され、混合容器中で混合モノマー溶液が110°Fで攪拌される。

モノマー溶液混合容器12、14、16または18からの中和されたモノマーは、インラインミキサー48を通過して不透過性の第一ベルト52に送られ、インラインミキサー中で上記の中和されたモノマーはレドックス開始剤及び混合モノマー溶液の温度を108°Fに上昇する熱開始剤と組合され、この温度は熱開始剤の分解温度よりも高い。熱開始剤は2、2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)塩酸塩の12%溶液からなり熱開始剤貯蔵容器40及び42中に貯蔵される。熱開始剤72.2ポンドは上記のパッチ用に使用される。この開始剤は導管190、192及び194及び

34にポンプで送られ、ここで水酸化カリウム溶液が貯蔵される。水酸化カリウム溶液は容器34から導管142を通過して最終的に容器12、14、16または18に供給される。

水酸化アンモニウム650ポンドが、導管172及び174を通してポンプ170により容器26からモノマー溶液混合容器12、14、16及び/または18に供給される。

N、N-メチレンビスアクリルアミド架橋剤2.9ポンドがスケール186で計量され、モノマー溶液混合容器12、14、16または18に供給するため188で図示されるように混合ステーション66に手動で供給され、混合容器中で混合モノマー溶液は110°Fで混合される。

モノマー溶液混合容器12、14、16または18からの中和されたモノマーが、インラインミキサー48を通過して不透過性の第一ベルト52に供給され、インラインミキサー中で上記の中和されたモノマーが熱開始剤及びレドックス開始剤と組合される。レドックス開始剤は混合モノマー溶

ポンプ199を通過してインラインブレンダー48に送られ、同時に33%の過硫酸アンモニウムレドックス開始剤24.1ポンドが、混合モノマー溶液の開始のため、レドックス開始剤貯蔵容器44、導管200、ポンプ202及び導管204及び206を通過してブレンダー48に供給される。

タンク44中に貯蔵されたチオ硫酸ナトリウムレドックス開始剤及びアンモニア過硫酸塩レドックス開始剤の50/50混合物の33重量%の溶液3.0ポンドが、スプレーヘッド210のような重合性の混合モノマー溶液の表面に供給される。

## 実施例 2

アクリル酸貯蔵容器20からの85°Fの99重量%のアクリル酸溶液2,940ポンドが、弁60、ポンプ62、導管64、組合せステーション66を通過して容器12、14、16または18に流れる。

45重量%の水酸化カリウムの溶液1,700ポンドが、貯蔵容器22からポンプ80、導管82、84及び88を通過して水酸化カリウム貯蔵容器

の温度を150°Fに上昇する。熱開始剤は、2、2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)塩酸塩の12%溶液からなり熱開始剤容器40及び42中に貯蔵される。熱開始剤72.2ポンドは上記のパッチ用に使用される。上記の熱開始剤は、導管190、192及び194及びポンプ199を通過してインラインブレンダー48に送られ、同時に33%の亜硫酸アンモニウムレドックス開始剤24.1ポンドが混合モノマー溶液の開始のためレドックス開始剤貯蔵容器44、導管200、ポンプ202及び導管204及び206を通過してブレンダー48に供給される。

タンク44中に貯蔵されたチオ硫酸ナトリウムレドックス開始剤及びアンモニア過硫酸塩レドックス開始剤の50/50混合物の33重量%溶液3.0ポンドが、スプレーヘッド210のような重合性混合モノマー溶液の表面に供給される。モノマーが重合を開始した後、レドックス開始剤はスプレーヘッド210で遮断される。

実施例 3

アクリル酸貯蔵容器20からの100°Fの99重量%の濃度のアクリル酸溶液2,600ポンドは、弁60、ポンプ62、導管64、組合せステーション66を通り容器12、14、16または18に流れる。

45重量%の水酸化カリウム溶液1,600ポンドは貯蔵容器22からポンプ80、導管82、84及び88を通して水酸化カリウム貯蔵容器32にポンプで送られ、ここで水酸化カリウム溶液は更に53重量%の濃度に濃縮され、ついで容器32から導管132、134及び136及びポンプ138を通して水酸化カリウム貯蔵容器34にポンプで送られ、ここで水酸化カリウムは、断熱供給導管142を通して混合ステーション66に、最終的には容器12、14、16または18に移る前に貯蔵し得る。

水酸化ナトリウム750ポンドは、容器24からポンプ159により導管161を通してモノマー溶液混合容器12、14、16及び/または

酸塩レドックス開始剤24.1ポンドは、混合モノマー溶液の開始のためにレドックス開始剤貯蔵容器44、導管200、ポンプ202及び導管204及び206を通してブレンダー48に供給される。

タンク44中に貯蔵されたチオ硫酸ナトリウム及びアンモニア過硫酸塩レドックス開始剤の50/50混合物の33重量%溶液3.0ポンドがスプレーヘッド210のような重合性混合モノマー溶液の表面に供給される。

実施例 4

アクリル酸貯蔵容器20からの110°Fの99重量%の濃度のアクリル酸溶液3,000ポンドが、弁60、ポンプ62、導管64、組合せステーション66を通して容器12、14、16または18に流れ、ここで混合モノマー溶液は110°Fで混合される。

45重量%の水酸化カリウム溶液1,750ポンドが貯蔵容器22からポンプ80、導管82、84、86及び88を通して水酸化カリウム貯蔵容器

18に供給される。

ジエチレントリアミンジアクリルアミド架橋剤2.9ポンドはスケール186で計量され、モノマー溶液混合容器12、14、16または18に供給するため188で図示されるように混合ステーション66に手動で供給され、混合容器中で混合モノマー溶液は110°Fで混合される。

モノマー溶液混合容器12、14、16または18からの中和されたモノマーは、インラインミキサー48を通して不透過性の第一ベルト52に送られ、インラインミキサー中そのモノマーは熱開始剤及びレドックス開始剤と組合せられる。レドックス開始剤は混合モノマー溶液の温度を150°Fに上げる。熱開始剤はアゾビスイソブチロニトリルの12%溶液からなり熱開始剤貯蔵容器40及び42中に貯蔵される。熱開始剤72.2ポンドが上記のパッチ用に使用される。上記開始剤は導管190、192及び194及びポンプ199を通してインラインブレンダー48に送られ、同時に33%の亜硫酸水素アンモニウム過硫

32及び34の一方または両方にポンプで送られ、ここで水酸化カリウム溶液は53重量%の濃度に更に濃縮され、容器32から導管132、134及び136及びポンプ138を通して水酸化カリウム貯蔵容器34にポンプで送られ、ここで水酸化カリウムは、断熱供給導管142を通して混合ステーションに、最終的には容器12、14、16または18に送る前に貯蔵し得る。

炭酸カリウム650ポンドが、振動供給器144、導管146、計量ホッパー148、振動供給器150、ターンヘッド152、導管154、156、158または160により、容器28からモノマー溶液混合容器12、14、16及び/または18に供給される。

エチレングリコールジアリルエステル架橋剤2.9ポンドがスケール186で計量され、モノマー溶液混合容器12、14、16または18に供給するため188で図示されるように混合ステーション66に手動で供給され、混合容器中で混合モノマー溶液は110°Fで混合される。

モノマー溶液混合容器12, 14, 16または18からの中和されたモノマーは、インラインミキサー48を通して不透過性の第一ベルト52に送られ、インラインミキサー中で上記モノマーが熱開始剤及びレドックス開始剤と組合される。レドックス開始剤は混合モノマー溶液の温度を150°Fに上げる。熱開始剤は4-ヒューチルアゾ-4'-シアノ吉草酸の10%溶液からなり熱開始剤貯蔵容器40及び42中に貯蔵される。熱開始剤の72.2ポンドが上記のバッチ用に使用される。上記開始剤は導管190, 192, 及び194及びポンプ199を通してインラインブレンダー48に送られ、同時に33%のヒューチルヒドロペルオキシドレドックス開始剤24.1ポンドが、混合モノマー溶液の開始のため、レドックス開始剤貯蔵容器44、導管200、ポンプ202及び導管204及び206を通してブレンダー48に供給される。

タンク44中に貯蔵されたチオ硫酸ナトリウム及びアンモニア過硫酸塩レドックス開始剤の50

/50混合物の33重量%の溶液3.0ポンドが、スプレーヘッド210のような重合性混合モノマー溶液の表面に供給される。

#### 実施例 5

アクリル酸貯蔵容器20からの115°Fの99重量%の濃度のアクリル酸溶液2,500ポンドは、弁60、ポンプ62、導管64、組合セステーション66を通して容器12, 14, 16または18に流れる。ついで第二モノマー貯蔵容器36からのスチレン400ポンドはポンプ184、導管176及び178を通してモノマー計量タンク180に流れ、アクリル酸と一緒に組合セステーション66に、ついで容器12, 14, 16または18に仕込まれる。

45重量%の水酸化カリウム溶液1,600ポンドは、貯蔵容器22からポンプ80、導管82, 84, 86及び88を通して水酸化カリウム貯蔵容器32及び34の一方または両方にポンプで送られ、ここで水酸化カリウム溶液は53重量%の濃度に更に濃縮され、ついで容器32から導管

132, 134及び136及びポンプ138を通して水酸化カリウム貯蔵容器34にポンプで送られ、ここで水酸化カリウムは、断熱供給導管142を通して混合ステーション66に、最終的には容器12, 14, 16または18に移る前に貯蔵し得る。

炭酸カリウム650ポンドは、振動供給器144、導管146、計量ホッパー148、振動供給器150、ターンヘッド152、導管154, 156, 158または160により容器28からモノマー溶液混合容器12, 14, 16及び/または18に供給される。

ポリエチレングリコールジアクリレート架橋剤2.9ポンドは、スケール186で計量され、モノマー溶液混合容器12, 14, 16または18への供給のため188で図示されるように混合ステーション66に手動で供給され、混合容器中で混合モノマー溶液は110°Fで混合される。

モノマー溶液混合容器12, 14, 16または18からの中和されたモノマーは、インラインミ

キサー48を通して不透過性の第一ベルト52に送られ、インラインミキサー中で該モノマーは熱開始剤及びレドックス開始剤と組合される。レドックス開始剤は混合モノマー溶液の温度を150°Fに上げる。熱開始剤は2, 2'-アゾビス2, 4-ジメチルバレロニトリルの12%溶液からなり熱開始剤貯蔵容器40及び42中に貯蔵される。熱開始剤72.2ポンドが上記のバッチ用に使用される。上記開始剤は導管190, 192, 及び194及びポンプ199を通してインラインブレンダー48に送られ、同時に33%のジ-ヒューチルヒドロペルオキシドレドックス開始剤24.1ポンドは、混合モノマー溶液の開始のためレドックス開始剤貯蔵容器44、導管200、ポンプ202及び導管204及び206を通してブレンダー48に供給される。

タンク44中に貯蔵されたチオ硫酸ナトリウム及びアンモニア過硫酸塩レドックス開始剤の50/50混合物の33重量%の溶液3.0ポンドは、スプレーヘッド210のような重合性混合モノマ

ー溶液の表面に供給される。

#### 実施例 6

アクリル酸貯蔵容器20からの100°Fの99重量%の濃度のアクリル酸溶液2,530ポンドは、弁60、ポンプ62、導管64、組合せステーション66を通り容器12、14、16または18に流れる。ついで第二モノマー貯蔵容器36からのスチレン410ポンドが、ポンプ184、導管176及び178を通してモノマー計量タンク180に流れ、ついでアクリル酸と一緒に組合せステーション66に、ついで容器12、14、16または18に仕込まれる。

45重量%の水酸化カリウム溶液1,700ポンドは、貯蔵容器22からポンプ80、導管82、84、86及び88を通して水酸化カリウム貯蔵容器32及び34の一方または両方にポンプで送られ、ここで水酸化カリウム溶液は53重量%の濃度に更に濃縮され、ついで容器32から導管132、134及び136及びポンプ138を通して水酸化カリウム貯蔵容器34にポンプで送ら

れ、ここで水酸化カリウムは、断熱供給導管142を通して混合ステーション66に、最終的には容器12、14、16または18に移る前に貯蔵し得る。

炭酸カリウム650ポンドは、振動供給器144、導管146、計量ホッパー148、振動供給器150、ターンヘッド152、導管154、156、158または160により容器28からモノマー溶液混合容器12、14、16及び/または18に供給される。

N、N-メチレンビスアクリルアミド架橋剤2.9ポンドがスケール186で計量され、モノマー溶液混合容器12、14、16または18への供給のため、188で図示されるように混合ステーション66に手動で供給され、混合容器中で混合モノマー溶液は110°Fで混合される。

モノマー溶液混合容器12、14、16または18からの中和されたモノマーが、インラインミキサー48を通して不透過性の第一ベルト52に送られ、インラインミキサー中で該モノマーが熱

開始剤及びレドックス開始剤と組合せられる。レドックス開始剤は混合モノマー溶液の温度を150°Fに上げる。熱開始剤はジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート12%溶液からなり熱開始剤貯蔵容器40及び42中に貯蔵される。熱開始剤72.2ポンドが上記のパッチ用に使用される。上記開始剤は導管190、192及び194及びポンプ199を通してインラインブレンダー48に送られ、同時に33%のトープチルベルベイズエートレドックス開始剤24.1ポンドが、混合モノマー溶液の開始のため、レドックス開始剤貯蔵容器44、導管200、ポンプ202及び導管204及び206を通してブレンダー48に供給される。

#### 実施例 7

アクリル酸貯蔵容器20からの115°Fの99重量%の濃度のアクリル酸溶液2,530ポンドは、弁60、ポンプ62、導管64、組合せステーション66を通して容器12、14、16または18に流れる。ついで第二モノマー貯蔵容器

38からのアクリルアミド410ポンドがポンプ188、導管190及び192を通してインラインミキサー48に流れる。

45重量%の水酸化カリウム1,700ポンドが、貯蔵容器22からポンプ80、導管82、84、86及び88を通して水酸化カリウム貯蔵容器32及び34の一方または両方にポンプで送られ、ここで水酸化カリウム溶液は53重量%の濃度に更に濃縮され、ついで容器32から導管132、134及び136及びポンプ138を通して水酸化カリウム貯蔵容器34にポンプで送られ、ここで水酸化カリウムは断熱供給導管142を通して混合ステーション66に、最終的に容器12、14、16または18に移る前に貯蔵し得る。

炭酸カリウム650ポンドは、振動供給器144、導管146、計量ホッパー148、振動供給器150、ターンヘッド152、導管154、156、158または160により容器28からモノマー溶液混合容器12、14、16及び/または18に供給される。

N, N-メチレンビスアクリルアミド架橋剤 2.9 ポンドがスケール 186 で計量され、モノマー溶液混合容器 12, 14, 16 または 18 への供給のため、188 で図示されるように混合ステーション 66 に手動で供給され、混合容器中で混合モノマー溶液は 110 °F で混合される。

モノマー溶液混合容器 12, 14, 16 または 18 からの中和されたモノマーが、インラインミキサー 48 を通って不透過性の第一ベルト 52 に送られ、インラインミキサー中で該モノマーが熱開始剤及びレドックス開始剤と組合される。熱開始剤は混合モノマー溶液の温度を 150 °F に上げる。熱開始剤は、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)の 12% 溶液からなり熱開始剤貯蔵容器 40 及び 42 中に貯蔵される。熱開始剤 72.2 ポンドが上記のパッチ用に使用される。上記開始剤は導管 190, 192 及び 194 及びポンプ 199 を通ってインラインブレンダー 48 に送られ、同時に 33% のトリブチルペルオキシイソプロピルカーボネートレドックス

開始剤 24.1 ポンドが、混合モノマー溶液の開始のため、レドックス開始剤貯蔵容器 44、導管 200、ポンプ 202 及び導管 204 及び 206 を通ってブレンダー 48 に供給される。

タンク 44 中に貯蔵されたチオ硫酸ナトリウム及びアンモニア過硫酸塩レドックス開始剤の 50/50 混合物の 33 重量% 溶液 3.0 ポンドがスプレーヘッド 210 のような重合性混合モノマー溶液の表面に供給される。

#### 実施例 8

アクリル酸貯蔵容器 20 からの 115 °F の 99 重量% の濃度のアクリル酸溶液 2,530 ポンドは、弁 60、ポンプ 62、導管 64、組合せステーション 66 を通って容器 12, 14, 16 または 18 に流れる。ついで第二モノマー貯蔵容器 36 からのスチレン 410 ポンドがポンプ 184、導管 176 及び 178 を通ってモノマー計量タンク 180 に流れ、アクリル酸と一緒に組合せステーション 66 に、ついで容器 12, 14, 16 または 18 に仕込まれる。

45 重量% の水酸化カリウム 1,700 ポンドが、貯蔵容器 22 からポンプ 80、導管 82, 84, 86 及び 88 を通って水酸化カリウム貯蔵容器 32 及び 34 の一方または両方にポンプで送られ、ここで水酸化カリウム溶液は 53 重量% の濃度に更に濃縮され、ついで容器 32 から導管 132, 134 及び 136 及びポンプ 138 を通って水酸化カリウム貯蔵容器 34 にポンプで送られ、ここで水酸化カリウムは断熱供給導管 142 を通って混合ステーション 66 に、最終的には容器 12, 14, 16 または 18 に移る前に貯蔵し得る。

炭酸カリウム 650 ポンドは、振動供給器 144、導管 146、計量ホッパー 148、振動供給器 150、ターンヘッド 152、導管 154, 156, 158 または 160 により容器 28 からモノマー溶液混合容器 12, 14, 16 及び/または 18 に供給される。

N, N-メチレンビスアクリルアミド架橋剤 2.9 ポンドがスケール 186 で計量され、モノマー溶液混合容器 12, 14, 16 または 18 への

供給のため、188 で図示されるように混合ステーション 66 に手動で供給され、混合容器中で混合モノマー溶液は 110 °F で混合される。

モノマー溶液混合容器 12, 14, 16 または 18 からの中和されたモノマーは、インラインミキサー 48 を通って不透過性の第一ベルト 52 に送られ、インラインミキサー中で該モノマーは熱開始剤及びレドックス開始剤と組合される。レドックス開始剤は混合モノマー溶液の温度を 150 °F に上げる。熱開始剤は(1-フェニルエチル)アゾジフェニルメタンの 10% 溶液からなり熱開始剤貯蔵容器 40 及び 42 中に貯蔵される。熱開始剤 72.2 ポンドが上記のパッチ用に使用される。上記開始剤は導管 190, 192 及び 194 及びポンプ 199 を通してインラインブレンダー 48 に送られ、同時に 33% のトリブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンレドックス開始剤 24.1 ポンドが、混合モノマー溶液の開始のためレドックス開始剤貯蔵容器 44、導管 200、ポンプ 202 及び導管 204 及び 206 を通してブ

レンダー 48 に供給される。

タンク 44 中に貯蔵されたチオ硫酸ナトリウム  
レドックス開始剤の 33 重量%の溶液 3.0 ポンド  
が、スプレーヘッド 210 のような重合性混合モ  
ノマー溶液の表面に供給される。

#### 実施例 9

アクリル酸貯蔵容器 20 からの 110 °F の  
99 重量%の濃度のアクリル酸溶液 2,530 ポンド  
は、弁 60、ポンプ 62、導管 64、組合セステ  
ーション 66 を通って容器 12、14、16 また  
は 18 に流れる。ついで第二モノマー貯蔵容器  
36 からのスチレン 410 ポンドがポンプ 184、  
導管 176 及び 178 を通ってモノマー計量タン  
ク 180 に流れ、ついでアクリル酸と一緒に組合  
セステーション 66 に、ついで容器 12、14、  
16 または 18 に仕込まれる。

45 重量%の水酸化カリウム 1,700 ポンドが貯  
蔵容器 22 からポンプ 80、導管 82、84、  
86 及び 88 を通って水酸化カリウム貯蔵容器  
32 及び 34 の一方または両方にポンプで送られ、

ここで水酸化カリウム溶液は 53 重量%の濃度に  
更に濃縮され、ついで容器 32 から導管 132、  
134 及び 136 及びポンプ 138 を通って水酸  
化カリウム貯蔵容器 34 にポンプで送られ、こ  
こで水酸化ナトリウムは断熱供給導管 142 を通  
って混合ステーションに、最終的には容器 12、  
14、16 または 18 に移る前に貯蔵し得る。

炭酸カリウム 650 ポンドは、振動供給器  
144、導管 146、計量ホッパー 148、振動  
供給器 150、ターンヘッド 152、導管 154、  
156、158 または 160 により容器 28 から  
モノマー溶液混合容器 12、14、16 及び/ま  
たは 18 に供給される。

N、N-メチレンビスアクリルアミド架橋剤  
2.9 ポンドがスケール 186 で計量され、ついで  
モノマー溶液混合容器 12、14、16 または  
18 への供給のため 188 で図示されるように混  
合ステーション 66 に手動で供給され、混合容  
器中で混合モノマー溶液が 110 °F で混合される。  
モノマー溶液混合容器 12、14、16 または

18 からの中和されたモノマーがインラインミキ  
サー 48 を通って不透過性の第一ベルト 52 に送  
られ、インラインミキサー中で該モノマーが熱開  
始剤及びレドックス開始剤と組合される。熱開始  
剤は混合モノマー溶液の温度を 150 °F に上げ  
る。熱開始剤は 2、2'-アゾビス- (2-メチ  
ルブチロニトリル) の 12% 溶液からなり熱開始  
剤貯蔵容器 40 及び 42 中に貯蔵される。熱開始  
剤 72.2 ポンドが上記のバッチ用に使用される。  
上記開始剤が導管 190、192 及び 194 及び  
ポンプ 199 を通ってインラインブレンダー 48  
に送られ、同時に 33% のメタ亜硫酸水素アンモ  
ニウムレドックス開始剤 24.1 ポンドが、混合モ  
ノマー溶液の開始のため、レドックス開始剤貯蔵  
容器 44、導管 200、ポンプ 202、導管  
204 及び 206 を通ってブレンダー 48 に供給  
される。

タンク 44 中に貯蔵されたアンモニア過硫酸塩  
レドックス開始剤の 33 重量%溶液 3.0 ポンドが  
スプレーヘッド 210 のような重合性混合モノマ

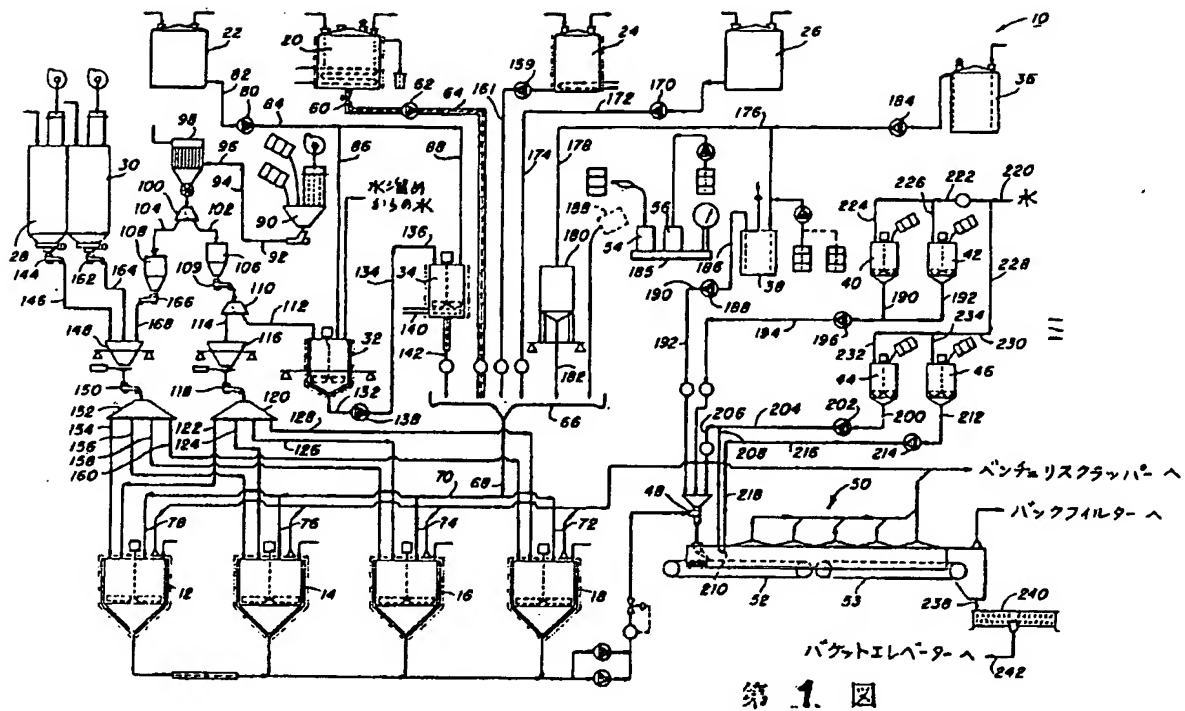
ー溶液の表面に供給される。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の連続方法及び装置の略図で  
ある。



図面の浄書(内容に変更なし)



手続補正書(方式) 63.11.28  
昭和 年 月 日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示 昭和63年特許願第203065号

2. 発明の名称 改良された水吸収性樹脂の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

名 称 アメリカン コロイド コムパニー

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

電話(代) 211-8741

氏 名 (5995) 弁理士 中 村



5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正の対象

願書の特許出願人の欄及び  
優先権主張の欄

代理権を証明する書面

明細書及び図面

7. 補正の内容

別紙のとおり

願書に最初に添付した明細書及び  
図面の浄書(内容に変更なし)

8. 添付書類

理 由

1 通

